

10/088110

PCT/JP 00/06073

#2

06.09.00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6073

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月17日

RECD 27 OCT 2000

WIPO

PCT

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第262970号

出願人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

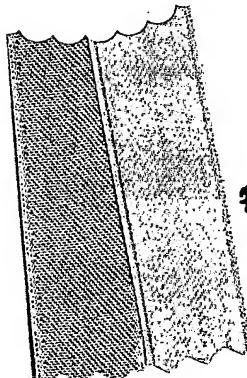
4



PRIORITY
DOCUMENT

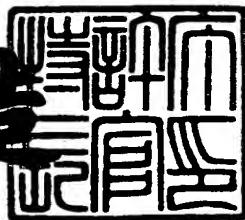
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083227

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033710053

【提出日】 平成11年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 西田 和史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 新倉 順二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 行天 久朗

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 羽藤 一仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 小原 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 神原 輝壽

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【ブルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜を挟んで配した一対の電極と、前記電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給しつつ他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給する手段とを具備した単電池を、導電性セパレータを介して積層した高分子型燃料電池において、前記セパレータは侵入型合金をコートした金属板よりなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 侵入型合金は、遷移金属に、(水素、窒素、炭素、硼素)より選択される少なくとも一種の非金属をドープしたことを特徴とする請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 侵入型合金を、セパレータの表面に点在させたことを特徴とする請求項1または2記載の高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内電源システム等に使用される常温作動型の高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

高分子型燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。その構造は、まず、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜の両面に、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とする触媒層を形成する。次に、この触媒層の外面に、燃料ガスの通気性と、電子伝導性を併せ持つ拡散層を形成し、この拡散層と触媒層とを合わせて電極とする。

【0003】

次に、供給する燃料ガスが外にリークしたり、二種類の燃料ガスが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでシール材やガスケットを

配置する。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立て、これを、MEA（電極電解質膜接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電気的に直列に接続するための導電性のセパレータを配置する。セパレータのMEAと接觸する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路溝を形成する。

【0004】

高分子型燃料電池においては、セパレータは導電性が高く、かつ燃料ガスに対してガス気密性が高く、更に高い耐食性を持つ必要がある。このような理由で、従来のセパレータは通常グラッシーカーボンや膨張黒鉛などのカーボン材料で構成し、ガス流路もその表面での切削や、膨張黒鉛の場合は型による成型で作製していた。

【0005】

しかしながら近年、従来より使用されたカーボン材料に代えて、ステンレスなどの金属板を用いる試みが行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来のカーボン板の切削による方法では、カーボン板の材料コストと共に、これを切削するためのコストを引き下げることが困難であり、また膨張黒鉛を用いた方法も材料コストが高く、これが実用化の為の障害と考えられている。

【0007】

また、上述の金属板を用いる方法では、金属板が高温で酸化性の雰囲気に曝されるため、長時間使用すると、金属板の腐食や熔解が起こる。金属板が腐食すると、腐食部分の電気抵抗が増大し、電池の出力が低下する。また、金属板が溶解すると、溶解した金属イオンが高分子電解質に拡散し、これが高分子電解質のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質のイオン導電性が低下する。これらの原因により、金属板をそのままセパレータに使用し、電池を長期間運転すると、発電効率が次第に低下するという課題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜を挟んで配した一対の電極と、前記電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給し、かつ他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給する手段とを具備した単電池を、導電性セパレータを介して積層した高分子型燃料電池において、前記セパレータは侵入型合金をコートした金属板よりなることを特徴とする。

【0009】

このとき、侵入型合金は、遷移金属に、（水素、窒素、炭素、硼素）より選択される少なくとも一種の非金属をドープしたことが有効である。

【0010】

また、侵入型合金を、セパレータの表面に点在させたことが有効である。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のポイントは金属板を材料とする導電性セパレータの腐食と溶解を押さえ込むことで、導電性を有したまま、酸性雰囲気に曝されても化学的不活性を維持させる方法を見出したことである。すなわち、本発明の高分子型燃料電池は、高分子電解質膜を挟む一対の電極と、前記電極に燃料ガスを供給排出する手段とを具備した単電池とを、セパレータを介して積層した高分子型燃料電池において、前記導電性セパレータは侵入型合金をコートした金属板をコートした金属板よりなることを特徴とする。

【0012】

このとき、侵入型合金は、金属原子がつくる結晶格子の隙間に、他の小さな非金属原子が侵入してできたものであることが有効である。金属原子は、遷移金属より選択される少なくとも一種を含み、非金属原子は、水素、窒素、炭素、硼素より選択される少なくとも一種を含むことが有効である。また、侵入型合金層の厚さが、120Åから2μmであることが望ましい。

【0013】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明する。

【0014】

【実施例】

(実施例1)

粒径が数ミクロン以下のカーボン粉末を塩化白金酸水溶液に浸漬し、還元処理によってカーボン粉末表面に白金触媒を担持させた。このときのカーボンと担持した白金の重量比は1:1であった。ついで、この白金を担持したカーボン粉末を高分子電解質膜のアルコール溶液中に分散させ、スラリー化した。

【0015】

一方、電極となる厚さ400μmのカーボン不織布をフッ素樹脂の水性ディスパージョン（ダイキン工業（株）製のネオフロンND1）に含浸して乾燥後、400°Cで30分熱処理して撥水性を付与した。

【0016】

以上のようにして撥水処理を施したカーボン不織布電極5を2枚用意し、それぞれの片面に前記のカーボン粉末を含むスラリーを均一に塗布して触媒層2を形成した。これら2枚のカーボン不織布電極5を、ともに触媒層2を形成された面を内側に向か、両者の間に、スルホン基を有するフッ素樹脂からなる厚さが50μmの高分子電解質膜1を挟んで重ね合わせた後、これを乾燥した。

【0017】

ここで、カーボン不織布電極5は長さおよび幅をともに10cmとし、一回り大きい長さおよび幅が12cmの高分子電解質膜1の中央に配置した。このようにして得られたカーボン不織布電極5と高分子電解質膜1の接合体では、高分子電解質膜1とカーボン不織布電極5が、白金を担持したカーボン粉末と高分子電解質膜1からなる触媒層2によって結合されていることが確認された。

【0018】

本実施例で作製した高分子型燃料電池の各構成要素の構造を図1、図2及び図3に示した。まず、侵入型合金をコートした金属板よりなるセパレータの作成方法を示す。図1に示したように、厚さ0.3mmのSUS316L板を用い、その中央部10cm×9cmの領域に、5.6mmピッチの波状加工部1を、プレス加工によって形成した。この時、溝2の深さ（山3の高さ）は約1mmとした。次に、この表面にRF-プレナ

マグнетロンを用いたスパッタ法により、TiN層を $1\mu\text{m}$ の厚さで形成した。この時、ターゲットは、TiN(99%)を用い、基板温度は500°Cとした。スパッタ雰囲気は、 $4 \times 10^{-2}\text{ Torr}$ のAr(99.9999%)とし、スパッタ電力は400Wとし、形成速度が $1.5\mu\text{m}/\text{時間}$ となるように制御した。得られたスパッタ層の構造解析は、X線回折により、TiNと同定した。次に、図1に示したように、対抗する2辺にはそれぞれ水素ガス、冷却水、空気を供給・排出するためのマニホールド孔4を設けた。

【0019】

次に、図2(a)に示したように、水素側となるセパレータには、マニホールド孔から金属板の加工によるガス流通溝まで、フェノール樹脂でできた凸部5によってガスを誘導する溝6を設けた。また、2個の溝が互いに隣り合い、湾曲してつながるようにフェノール樹脂でできた凸部5を重ねた。

【0020】

このフェノール樹脂製の凸部は、厚みが約1mmでセパレータ板の溝の山の高さと同じとした。セパレータ板の外周部、マニホールド孔の周囲にも同様に形成し、金属板の形状に対応したガスケット7を構成している。さらに、図2(b)に示したように、空気側となるセパレータは隣り合う6個の溝が、湾曲して連続したガス流通溝を形成するようにした。空気側と水素ガス側で構造を変えているのは、空気側と水素側とでガス流量が25倍程度異なるからである。

【0021】

次に、図3に示したように、これら2種類のセパレータとガスケットにより、MEA8をはさみ、電池の構成単位とした。図3で示したように、水素側のガス流通溝とガス流通溝10の位置は対応するように構成し、電極に過剰なせん断力がかからないようにした。単電池を2セル積層ごとに冷却水を流す冷却部11を設けた。冷却部にはSUS316製の金属メッシュ12を用いて導電性と冷却水の流通性を確保し、外周部とガスマニホールド部にフェノール製樹脂のガスケット7を設けるとによってシール部とした。ガスケットとMEA、セパレータ板とセパレータ板、ガスケットとセパレータ板などのガスシール製が必要な部分はグリース13を薄く塗布することによって、あまり導電性を低下させずにシール性を確保した。

【0022】

以上示したMEAを50セル積層した後、集電板と絶縁板を介し、ステンレス製の端板と締結ロッドで、 20kgf/cm^2 の圧力で締結した。締結圧力は小さすぎるとガスがリークし、接触抵抗も大きいので電池性能が低くなるが、逆に大きすぎると電極が破損したり、セパレータ板が変形したりするのでガス流通溝の設計に応じて締結圧を変えることが重要であった。

【0023】

比較例の電池として、上記実施例の電池のように表面コートをしないSUS316L板により導電性セパレータを構成したものを作製した。比較例の電池で、導電性セパレータを構成したものを作製した。比較例の電池で導電性セパレータ以外は、全て上記実施例の構成と同一とした。

【0024】

このように作製した本実施例と比較例の高分子型燃料電池を85°Cに保持し、一方の電極側に83°Cの露点となるよう加温・加温した水素ガスを、もう一方の電極側に78°Cの露点となるように加温・加温した空気を供給した。その結果、無負荷時には、50Vの電池開放電圧を得た。

【0025】

この電池を燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度 0.5A/cm^2 の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を図5に示した。その結果、比較例の電池は駆動時間と共に出力が低下するのに比べ、本実施例の電池は、8000時間以上にわたり $1000\text{W}(22\text{V}-45\text{A})$ の電池出力を維持することを確認した。

【0026】

本実施例では、TiN層の膜厚を $1\mu\text{m}$ としたが、膜厚を薄くすると電池としてのインピーダンスが下がりその分、出力特性が向上するという長所はあるものの、長期安定性が損なわれるという短所が発生する。また、膜厚をあまり厚くすると信頼性は高くなるものの成膜時間が長くなり、生産性が低下するという課題がある。そこで、本実施例ではTiN層の膜厚を検討したところ、 120\AA から $1\mu\text{m}$ 程度が実用的であった。

【0027】

(実施例2)

本実施例では侵入型合金として、TiAlNを、Al板を基板としてコートしたが、同様の優れた特性を得た。その結果を表1に示した。成膜条件を以下に示した。

【0028】

厚さ0.3mmのAl板の表面に、RF-ダイオードを用いたスパッタ法により、TiAlN層を $1.2\mu\text{m}$ の厚さで形成した。この時、ターゲットは、TiAlN(99%)を用い、基板温度は300°Cとした。スパッタ雰囲気は、 $4\times10^{-2}\text{Torr}$ のAr(99.999%)とし、スパッタ電力は300Wとし、形成速度が $1.0\mu\text{m}/\text{時間}$ となるように制御した。

【0029】

(実施例3)

本実施例では侵入型合金として、TiCを、SUS316L板を基板としてコートしたが、同様の優れた特性を得た。その結果を表1に示した。成膜条件を以下に示した。

【0030】

厚さ0.3mmのSUS316L板の表面に、RF-プレナマグネットロンを用いたスパッタ法により、TiC層を $1\mu\text{m}$ の厚さで形成した。この時、ターゲットは、TiC(99%)を用い、基板温度は500°Cとした。スパッタ雰囲気は、 $4\times10^{-2}\text{Torr}$ のAr(99.9999%)とし、スパッタ電力は400Wとし、形成速度が $1.5\mu\text{m}/\text{時間}$ となるように制御した。

【0031】

【表1】

電池	表面層	出力(W)	
		初期	8000時間後
実施例1	TiN	1220	1100
実施例2	TiAlN	1180	1050
実施例3	TiC	1050	980

【0032】

【発明の効果】

本発明によると、セパレータ板として、従来のカーボン板の切削工法に替わり、ステンレスなどの金属材料を切削加工しないで用いることができるので量産時

に大幅なコスト低減が図れる。また、セパレータを一層薄くできるので積層電池のコンパクト化に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施例の燃料電池で用いた導電性セパレータの構成を示した図

【図2】

本発明の第1の実施例の燃料電池で用いた水素側セパレータの構成を示した図

【図3】

本発明の第1の実施例の燃料電池の積層電池の構成を示した図

【図4】

本発明の第1の実施例の燃料電池で用いることができる他の導電性セパレータの構成を示した図

【図5】

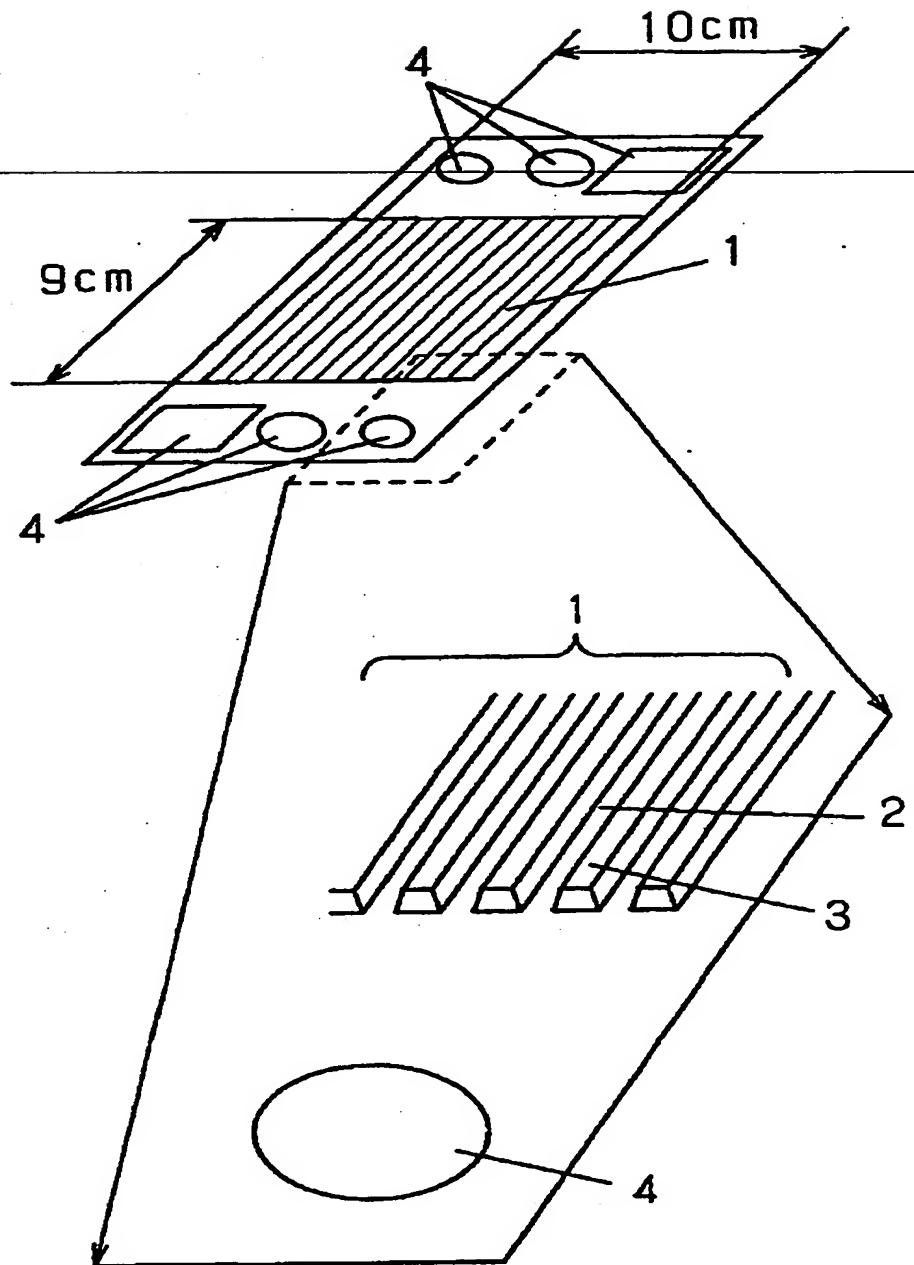
本発明の第1の実施例の燃料電池の特性を示した図

【符号の説明】

- 1 波状加工部
- 2 溝
- 3 山
- 4 マニホールド孔
- 5 フェノール製凸部
- 6 フェノール製の溝
- 7 フェノール製のガスケット
- 8 MEA
- 9 水素側のガス流通溝
- 10 空気側のガス流通溝
- 11 冷却部
- 12 金属メッシュ
- 13 グリス
- 14 湾曲部

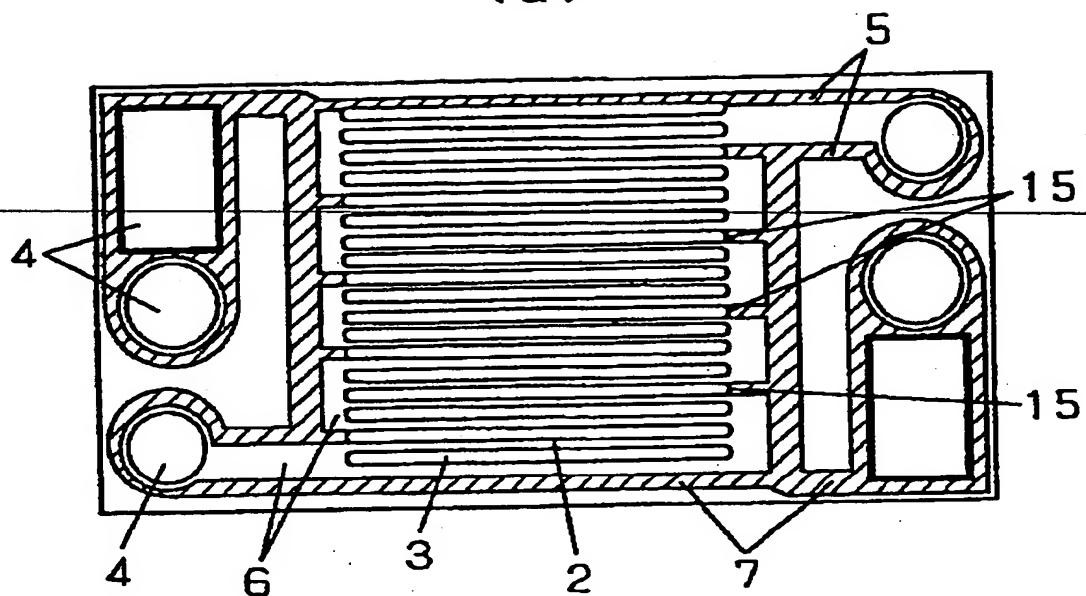
15 繼ぎ目

【書類名】 図面
【図1】

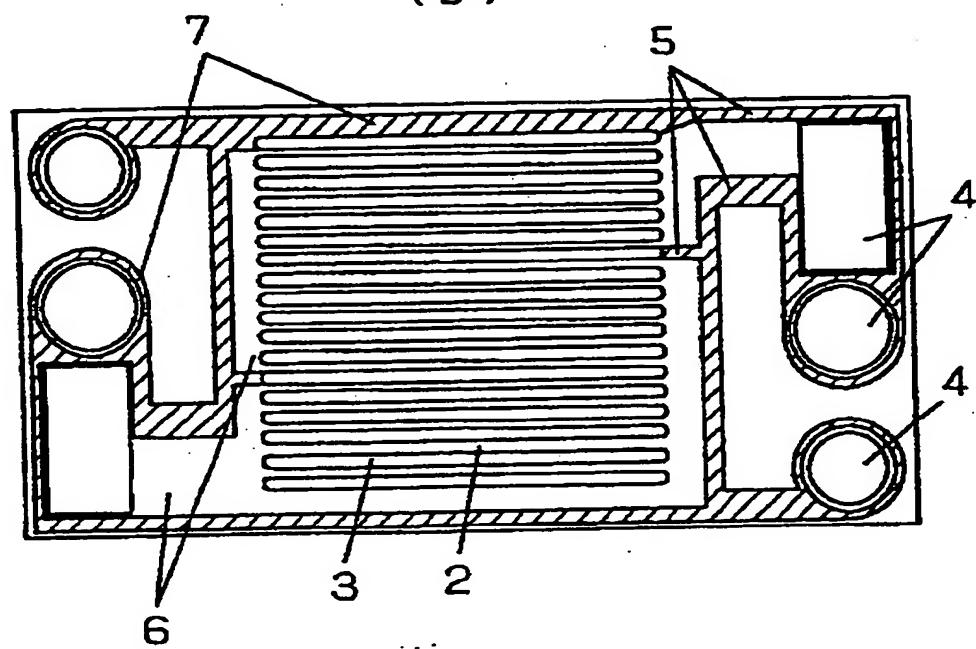


【図2】

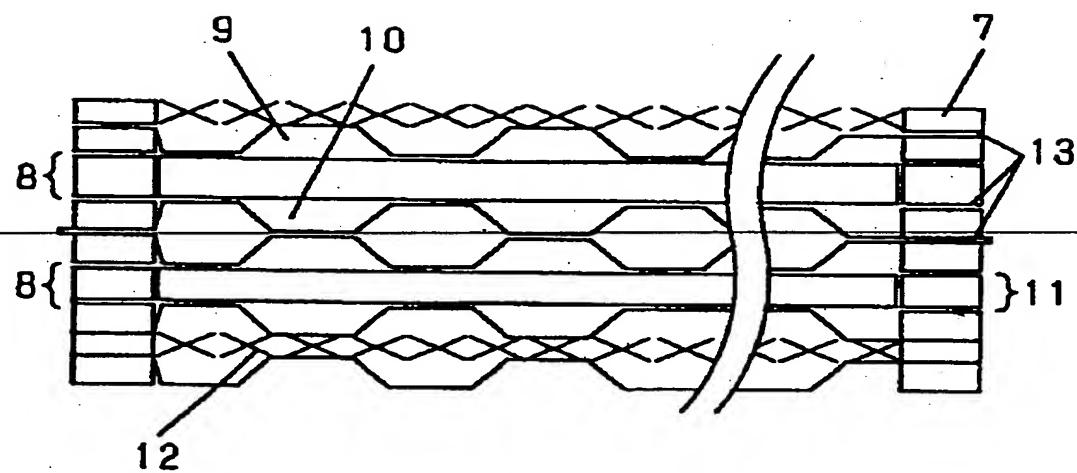
(a)



(b)

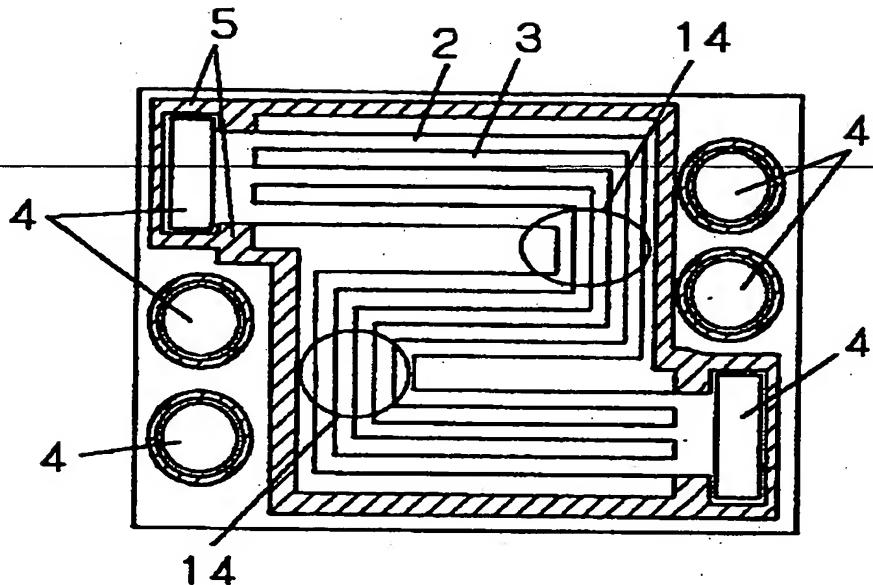


【図3】

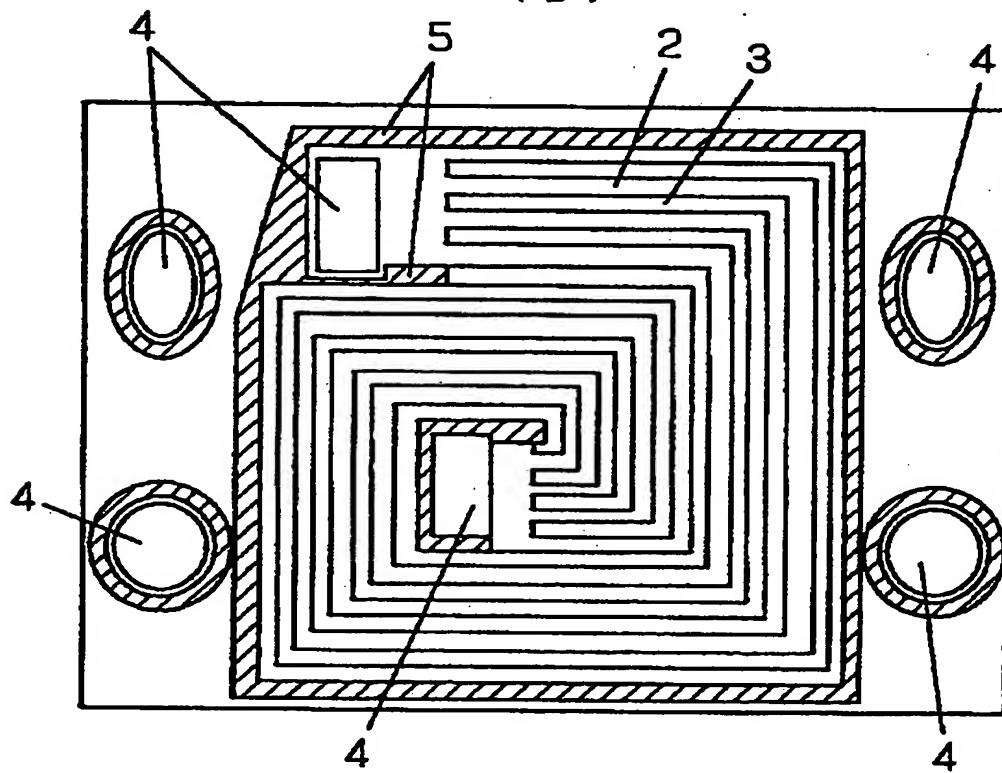


【図4】

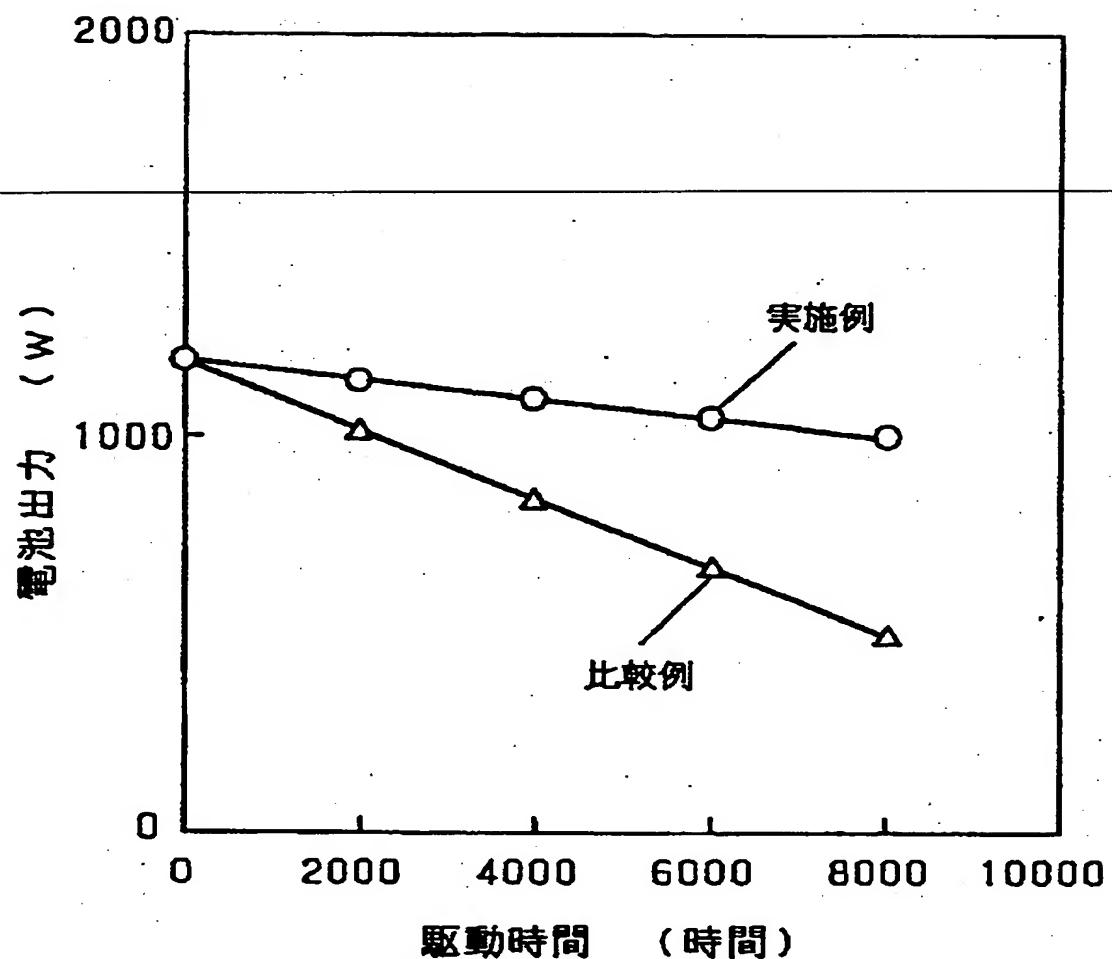
(a)



(b)



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子型燃料電池の構成要素であるセパレータ板は、従来、カーボン板を用い、この表面部分を切削加工して、ガス流通路を形成していた。この方法では、カーボン板の材料コストと共に、これを切削するためのコストを引き下げることが困難であった。これに替わり、金属板を用いる方法が考えられるが、

金属板を用いる方法では、金属板が高温で酸化性の雰囲気に曝されるため、長時間使用すると、金属板の腐食や溶解が起り、電池の発電効率が次第に低下するという課題があった。

【解決手段】 セパレータを構成する金属薄板上で、電極が位置する主要部にプレス成形などによってガス流路を形成し、この表面部分に導電性酸化物層を形成する。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)